

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2003-20401  
(P2003-20401A)

(43)公開日 平成15年1月24日(2003.1.24)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード*(参考)
C 0 8 L 77/00		C 0 8 L 77/00	4 F 2 0 6
B 2 9 C 45/00		B 2 9 C 45/00	4 J 0 0 1
C 0 8 G 69/18		C 0 8 G 69/18	4 J 0 0 2
C 0 8 K 7/00		C 0 8 K 7/00	
// B 2 9 K 77:00		B 2 9 K 77:00	
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 6 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号	特願2001-207838(P2001-207838)	(71)出願人	000004503 ユニチカ株式会社 兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地
(22)出願日	平成13年7月9日(2001.7.9)	(72)発明者	上田 一恵 京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株 式会社中央研究所内
		(72)発明者	安江 健治 京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株 式会社中央研究所内
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 ポリアミド樹脂組成物、ポリアミド樹脂成形体およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】機械的強度、靱性、耐熱性、耐摩耗性および加工性にすぐれたポリアミド樹脂組成物およびその成形体を提供する。

【解決手段】ポリアミド100 質量部と層状鉱物0.01~100 質量部とからなり、アミノ末端基量が10モル/ト以下、相対粘度(96%硫酸中、濃度1g/dl)が4.0以上のポリアミド樹脂組成物。また、ラクタム類のアニオン重合を金型内で行う反応射出成形法において、アニオン重合の開始時に層状鉱物をモノマーに添加するポリアミド樹脂成形体の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】ポリアミド100 質量部と層状鉱物0.01~100 質量部とからなり、アミノ末端基量が10モル/ト以下、相対粘度(96%硫酸中、濃度1g/dl)が4.0以上のポリアミド樹脂組成物。

【請求項2】層状鉱物が膨潤性フッ素雲母であることを特徴とする請求項1記載のポリアミド樹脂組成物。

【請求項3】層状鉱物がモンモリロナイトであることを特徴とする請求項1記載のポリアミド樹脂組成物。

【請求項4】ラクタム類のアニオン重合の開始時に層状鉱物を添加して得られたものである請求項1~3いずれかに記載のポリアミド樹脂組成物。

【請求項5】ラクタム類のアニオン重合を金型内で行う反応射出成形法によって得られる成形体であって、アニオン重合の開始時に層状鉱物をモノマーに添加して得たものであるポリアミド樹脂成形体。

【請求項6】ラクタム類のアニオン重合を金型内で行う反応射出成形法において、アニオン重合の開始時に層状鉱物をモノマーへ添加して重合することを特徴とするポリアミド樹脂成形体の製造方法。

【請求項7】ラクタム類のアニオン重合を金型内で行う反応射出成形法において、アニオン重合の開始時に層状鉱物をモノマーへ添加して重合を行い、重合終了後に水またはスチームで処理することを特徴とするポリアミド樹脂成形体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明はポリアミドと層状鉱物とからなる機械的強度、靱性、耐熱性、耐摩耗性および加工性にすぐれたポリアミド樹脂組成物およびその成形体並びにその製造法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】ポリアミドをガラス繊維や炭素繊維などの繊維質や炭酸カルシウムなどの無機充填材で強化した樹脂組成物は広く知られている。しかし、これらの強化材はポリアミドとの親和性に乏しく、強化ポリアミドの機械的強度や耐熱性は改良されるものの靱性が低下し、また繊維質で強化した樹脂組成物では成形品のそりが大きくなるという問題がある。しかも、これら無機充填材で強化した樹脂組成物では、充填材を多量に配合しないと機械的強度や耐熱性が向上しないという問題点があった。

【0003】このような強化ポリアミドの欠点を改良する試みとして、ポリアミドとモンモリロナイトに代表される粘土鉱物とからなる樹脂組成物が提案されている。この方法はポリアミド鎖を粘土鉱物の層間に侵入させることによって微細に均一分散した複合体を製造することを目的とするものであり、たとえば特開昭62-74957号公報、特開平1-301750号公報、特開平2-866628号公報および特開平3-7729号公報

にはポリアミドとモンモリロナイトからなる樹脂組成物、ならびにその製造法が開示されている。

【0004】このような目的でモンモリロナイトを用いる場合、上記の各公報に記載されているように、ポリアミドあるいはポリアミドを形成するモノマーにモンモリロナイトを配合する前に、これをアミノ酸等の膨潤化剤と接触させることによってモンモリロナイトの層間距離を拡大するための処理がなされている。また、特開平6-248176では、ポリアミドと特定のフッ素雲母とからなる強化ポリアミド樹脂組成物が優れた性能を有することを開示している。しかし、これらいずれの方法においても、強化ポリアミド樹脂をいったん製造した後、別の加工装置を用いて成形加工せねばならないが、強化樹脂であるため、溶融樹脂流れが悪く、成形加工での歩留まりが低かったり、コスト高になるなどの問題点があった。

【0005】これらの問題点を解決するために、アニオン重合法を用いることが考えられ、特開昭62-252425には、ケイ酸塩を用いてアニオン重合法にて強化ポリアミドを作製する方法が開示されている。しかしながら、この発明では、分子量分布を狭くすることを主眼としており、高分子量のポリアミドは得られておらず、また耐摩耗性が改良されたものではなかった。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の問題点を解決しようとするものであり、成形品のそりがなく機械的強度、靱性、耐熱性および寸法安定性に優れた高分子量で耐摩耗性に優れた強化ポリアミド樹脂組成物、および加工物を、成形時の歩留まり悪化やコストアップすることなく容易な成形方法で得ようとするものである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、このような課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、アニオン重合法を用いて、これを金型内で行う反応射出成形法を採用し、層状鉱物を重合開始時にモノマーへ添加し、重合することで上記課題が解決することを見だし、本発明に到達した。

【0008】すなわち本発明の要旨は、次のとおりである。

1. ポリアミド100 質量部と、層状鉱物0.01~100 質量部とからなり、アミノ末端基量が10モル/ト以下、相対粘度(96%硫酸、濃度1g/dl)4以上のポリアミド樹脂組成物。

2. ラクタム類のアニオン重合を金型内で行う反応射出成形法によって得られる成形体であって、アニオン重合の開始時に層状鉱物をモノマーに添加して得たものであるポリアミド樹脂成形体。

3. ラクタム類のアニオン重合を金型内で行う反応射出成形法において、アニオン重合の開始時に層状鉱物をモ

ノマーへ添加して重合することを特徴とするポリアミド樹脂成形体の製造方法。

#### 【0009】

【発明の実施の形態】本発明で用いるポリアミドは、ラクタムを開環して得られるポリアミドである。ラクタムとしては $\epsilon$ -カプロラクタム、 $\alpha$ -ピロリドン、 $\alpha$ -ピペリドン、 $\omega$ -エナントラクタム、 $\omega$ -カプリラクタム、 $\omega$ -ペラルゴノラクタム、 $\omega$ -デカノラクタム、 $\omega$ -ウンデカノラクタム、 $\omega$ -ラウラクタムあるいはこれらの $c$ -アルキル置換 $\omega$ -ラクタム、並びにこれらの二種以上のラクタムの混合物などが用いることができる。また、これらの共重合ポリアミド、混合ポリアミドも用いることができる。

【0010】本発明のアニオン重合における塩基性触媒としては、グリニヤール化合物及び有機リチウム化合物などの有機金属触媒、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属、水素化ナトリウム、水素化リチウム（これらのラクタム塩を含む）などが好ましく用いられる。塩基性触媒の使用量はラクタムに対し0.05～10モル%、特に0.2～5モル%とするのが好ましい。触媒の量が0.05モル%未満では重合速度が低下し、一方、10モル%を超えると分子量が上がりにくくなる。

【0011】アニオン重合の開始剤としては、N-アセチルカプロラクタム、アジボイルビスカプロラクタム、テレフタロイルビスカプロラクタム等のアシルラクタム化合物（カルボン酸ハライド、カルボン酸無水物等のラクタムと反応してアシルラクタムを与える化合物を含む）や、トリアリルイソシアヌレート、N-置換エチレンイミン誘導体、1,1'-カルボニルビスアジリジン、オキサゾリン誘導体、2-(N-フェニルベンズイミドイル)アセトアニリド、2-(N-フェニルベンズイミドイル)アセトアニリド、2-N-モリホリノーシクロヘキセン-1,3-ジカルボキサニド等や公知のイソシアナート、カルボジイミド等の化合物を用いることができる。特にアシルラクタム化合物が好ましく用いられる。開始剤の使用量は、ラクタムに対し0.01～10モル%、好ましくは0.02～5モル%、さらに好ましくは0.02～2モル%とするのが適当である。開始剤の量が0.01モル%未満であると重合速度が小さくなり、一方、開始剤の量が10モル%を超えると、分子量が十分上がらない。これらの開始剤を上記の濃度範囲で用いることで、ポリアミド樹脂のアミノ末端基濃度が10モル/トよりも低くなり、分解が抑制されるなどの効果が発現する。

【0012】アニオン重合系中の水分率は低くすることが好ましい。モノマー量に対して0.001～0.1モル%の範囲が好ましいが、開始剤や触媒が失活することを避けるため、さらに開始剤濃度の0.1以下の濃度とすることが好ましい。但し、水分率を0.001モル%未満にするには、特別な乾燥が必要で、コスト高となって好ましくない。

【0013】水分除去法としては、減圧蒸留、真空乾燥、モレキュラーシーブやシリカゲル等の乾燥剤を用いる方法、不活性乾燥ガスを通じる方法等が挙げられるが、不活性乾燥ガスを通じる方法が最も簡便で除去効率も高い。不活性乾燥ガスとしては、ラクタムのアニオン重合に悪影響を及ぼさない乾燥ガスであれば特に限定されないが、通常は、アルゴン又は窒素ガスが好ましく用いられる。

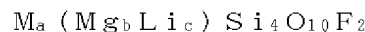
【0014】重合温度は、100～200℃の範囲とすることが好ましく、120～180℃の範囲がより好ましい。重合温度が100℃未満であると重合が迅速に進行せず、一方、200℃を超えると副反応が起こり、溶媒への可溶性が低下する。また、塩基性触媒及び開始剤のラクタムへの添加順序は任意でよい。

【0015】ポリアミド樹脂のアミノ末端基濃度は10モル/ト以下である必要がある。10モル/トを超える場合には、加熱加工時に分解が促進されるなどの弊害が発生する。

【0016】本発明に用いる混合ポリアミド樹脂の分子量は、96質量%濃硫酸を溶媒とし、温度25℃、濃度1g/dlの条件で測定した相対粘度を指標として、4.0以上である必要があり、特に8.0以上が好ましく、さらに好ましくは10.0以上である。相対粘度が4.0未満のものは成形品の機械物性に劣る傾向にある。

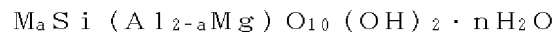
【0017】本発明で用いられる層状鉱物としては、フッ素雲母、モンモリロナイト、ス멕タイトなどの膨潤性の層状珩酸塩が挙げられるが、なかでも膨潤性フッ素雲母およびモンモリロナイトが好ましい。これらは膨潤化剤と接触させることによって予め層間距離を拡げておいてもよい。

【0018】本発明に使用される膨潤性フッ素雲母系鉱物は一般的に次式で示される構造式を有するものであり、溶融法やインターカレーション法によって得られる。



（式中で、 $0 < a \leq 1$ ,  $2 \leq b < 3$ ,  $0 \leq c < 1$ ,  $a + b + 2c = 6$ , Mはイオン交換性カチオンを表し、具体的にはナトリウムやリチウム等である）

【0019】本発明に使用されるモンモリロナイトは次式で表されるもので、天然に産出するものを水処理等を用いて精製することにより得たものである。



（式中で、Mはナトリウム等のカチオンを表し、 $0.25 \leq a \leq 0.6$ である。nはゼロまたは正の整数である。）

また、モンモリロナイトにはマグネシアンモンモリロナイト、鉄モンモリロナイト、鉄マグネシアンモンモリロナイト等の同型イオン置換体の存在が知られており、これらを用いることもできる。

【0020】上記層状鉱物の配合量は、ポリアミドあるいはそれを形成するモノマー100質量部に対して0.01～1

00質量部、好ましくは0.1~20質量部である。0.01質量部未満では本発明の目的とする機械的強度、耐熱性等の改良効果が得られず、100質量部を超える場合には靱性の低下が大きくなるので好ましくない。

【0021】本発明のポリアミド樹脂組成物およびその成形体の製造法としては、一般的な射出反応押出機を用いてラクタム、触媒、開始剤と層状鉱物とを熔融混練しながら射出し、金型内で重合させる方法が挙げられる。

【0022】本発明のポリアミド樹脂組成物を製造する最も好ましい方法は、ポリアミドを形成するモノマーに対して、層状鉱物を所定量存在させた状態でモノマーを重合することによって得る方法である。この場合には層状鉱物がポリアミド中に十分細かく分散し、本発明の効果がもっとも顕著に現れる。重合時にそのまま加工品に成形できることで、従来問題であった後加工時の熔融樹脂流れの悪さを問題にすることがなくなった。

【0023】本発明のポリアミド樹脂組成物には、その特性や重合性を大きく損なわない限りにおいて顔料、熱安定剤、酸化防止剤、耐候剤、難燃剤、可塑剤、離型剤、他の強化材などを添加することも可能である。熱安定剤や酸化防止剤としては、たとえばヒンダードフェノール類、リン化合物、ヒンダードアミン、イオウ化合物、銅化合物、アルカリ金属のハロゲン化合物あるいはこれらの混合体を使用することができる。これら熱安定剤、酸化防止剤、耐候剤などの添加剤は熔融混練時に加えられる。強化材としては、たとえばクレー、タルク、炭酸カルシウム、炭酸亜鉛、ワラストナイト、シリカ、アルミナ、酸化マグネシウム、ケイ酸カルシウム、アスベスト、アルミン酸ナトリウム、アルミン酸カルシウム、アルミノ珪酸ナトリウム、珪酸マグネシウム、ガラスパルーン、カーボンブラック、酸化亜鉛、三酸化アンチモン、ゼオライト、ハイドロタルサイト、金属繊維、金属ウイスキー、セラミックウイスキー、チタン酸カルシウム、チッカホウ素、グラファイト、ガラス繊維、炭素繊維などが挙げられる。

【0024】本発明の樹脂組成物は、重合時に金型成形まで行う反応射出成形法以外に、通常の成形加工方法で目的の成形品をつくることも可能である。たとえば射出成形、押出成形、吹き込み成形、焼結成形などの熱熔融成形法や、有機溶媒溶液から流延法により薄膜とすることも可能である。本発明の樹脂組成物は機械的強度、耐熱性および寸法安定性がポリアミド単独の場合に比べて顕著に改良され、また吸水による機械的性質や寸法の変化が少ない。本発明の樹脂組成物はそのすぐれた性能により、電気電子機器分野におけるスイッチやコネクタなどの機構部品やハウジング類、自動車分野におけるアンダーボンネット部品や外装部品、外板部品あるいはリフレクターなどの光学部品、あるいは機械分野におけるギアやベアリングリテーナーなどに使用される。

【0025】本発明のポリアミド樹脂成形体を150℃以

上の高温で用いる場合には、触媒残渣による分子量低下を起こすことがある。このため、80℃以上の水中をくぐらせるか、スチーム処理をすることで触媒を失活させ、分子量低下を起こしにくくすることが可能である。80℃以下では時間がかかりすぎるため好ましくない。処理時間は成形体の厚みに依存するが、通常80~100℃の水では1~60分、100℃以上のスチーム処理では0.1~30分程度が好ましい。

【0026】

【実施例】以下本発明を実施例によりさらに具体的に説明する。なお、実施例および比較例の評価に用いた原料および測定法は次のとおりである。

#### 1. 原料

##### (1) フッ素雲母

コープケミカル社製膨潤性フッ素雲母ME-100を用いた。

##### (2) モンモリロナイト

クニミネ工業社製Naモンモリロナイト クニピアFを用いた。

##### (3) タルク (日本タルク社製)

##### (4) カオリン (白石工業社製)

#### 2. 測定法

##### (1) 末端基濃度

アミノ基濃度は、1gのポリアミド6をm-クレゾール40mlに、60℃で溶解させ、室温まで冷却した後、0.1Nのp-トルエンスルホン酸水溶液で滴定して求めた。

##### (2) 引張強度および破断伸度

ASTM D638に基づいて測定を行った。

##### (3) アイゾット衝撃試験

ASTM D256に基づいて、3.2mm厚みの試験片を用いて行った。

##### (4) 熱変形温度 (DTUL)

ASTM D648に基づいて行った。荷重は1.82MPaで行った。

##### (5) 曲げ弾性率

ASTM D790に基づいて測定した。

##### (6) 滑り摩擦係数及びざらつき摩耗量

外径25.6mm、内径20mm、厚み15mmの円筒形の試験片を反応射出成形法で作製した。次いで、鈴木式摩擦摩耗特性試験機を用い、この試験片を金属面 (S-45c) に対して、面圧7.5kg/cm<sup>2</sup>、回転速度18m/分の条件で回転を行って摩擦係数を求めた。また、擦擦摩耗試験後の試験片の重量減少を測定することにより、ざらつき摩耗量を求めた。

#### 【0027】実施例1

重合性ラクタムとして水分率0.03モル%のε-カプロラクタム8.0kgを100℃で加熱熔融し、これにN-アセチルカプロラクタムを0.3モル%、および膨潤性フッ素雲母を300g添加し、よく攪拌した。その後エチルマグネシウムブロマイド0.5モル%を添加してすばやく混合した

後、これを予め150℃まで予熱した試験片用の成形金型に流し込んだ。その後、160℃に調節した炉内で重合させた。20分後にポリアミド樹脂成形体を金型から取り出し、十分に冷却させた。得られた試験片を用いて各種の性能評価を行った。

#### 【0028】実施例2～3

膨潤性フッ素雲母を83gおよび600g用いた以外は全て実施例1と同様の操作を行って試験片を成形し、各種の性能評価を行った。

#### 【0029】実施例4

層状鉱物としてNaモンモリロナイトを用いた以外は全て実施例1と同様の操作を行って試験片を成形し、各種の性能評価を行った。

#### 【0030】実施例5～8

\*

項目	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	
ポリアミド種類 層状鉱物種類 配合量(質量%)	ナイロン6 フッ素雲母 3.6	ナイロン6 フッ素雲母 1.0	ナイロン6 フッ素雲母 7.0	ナイロン6 モンモリロナイト 3.6	ナイロン6 フッ素雲母 3.6	ナイロン6 フッ素雲母 3.6	ナイロン6 フッ素雲母 3.6	ナイロン6 フッ素雲母 3.6	ナイロン12 フッ素雲母 3.6	
アミノ末端基量(モル/t)	2	1	2	1	2	1	1	1	1	
相対粘度	4.90	4.93	4.91	5.01	7.2	11.4	15.8	25.9	4.60	
引張強度(MPa)	72	68	75	72	73	75	77	80	68	
破断伸び(%)	35	68	18	35	30	31	30	33	37	
アイゾット衝撃強度(J/m)	69	63	78	72	84	87	89	92	58	
熱変形温度 1.82MPa (°C)	115	90	135	115	117	117	118	119	117	
曲げ弾性率(GPa)	4.0	3.8	4.2	4.0	4.2	4.3	4.3	4.4	3.9	
耐摩耗性	庫耗量(mg/h) 庫耗係数(-)	1.7 0.25	1.9 0.27	1.7 0.25	1.7 0.24	1.5 0.23	1.4 0.22	1.3 0.20	1.1 0.19	1.5 0.23

#### 【0034】比較例1

実施例1において、膨潤性フッ素雲母を添加しなかった以外は同様の操作をおこなって試験片を成形し、各種の性能評価を行った。

#### 【0035】比較例2～4

膨潤性フッ素雲母の代わりにタルクを用いたほかは実施例1～3と同様の操作を行って試験片を成形し、各種の性能評価を行った。

#### 【0036】比較例5, 6

重合性ラクタムとして水分率0.001モル%のε-カプロラクタムを用い、N-アセチルカプロラクタムを0.2、0.1モル%、エチルマグネシウムブロマイド0.3モル%を用いた以外は比較例2と同様の操作を行って試験片を成形

\* 重合性ラクタムとして水分率0.001モル%のε-カプロラクタムを用い、N-アセチルカプロラクタムを0.2、0.13、0.1、0.07モル%（それぞれ実施例5、6、7、8）、エチルマグネシウムブロマイド0.3モル%を用いた以外は全て実施例1と同様の操作を行って試験片を成形し、各種の性能評価を行った。

#### 【0031】実施例9

重合性モノマーとして水分率0.01%のω-ラウロラクタムを用いた以外は実施例1と同様の操作を行って試験片を成形し、各種の性能評価を行った。

#### 【0032】実施例1～9の結果を表1に示す。

#### 【0033】

#### 【表1】

※ 形し、各種の性能評価を行った。

#### 比較例7

膨潤性フッ素雲母の代わりにカオリンを用いたほかは実施例1と同様に、試験片を成形し、各種の性能評価を行った。

#### 【0037】比較例8

実施例9において、膨潤性フッ素雲母を添加しないほかは同様の操作を行って試験片を成形し、各種の性能評価を行った。

#### 【0038】比較例1～8の結果を表2に示す。

#### 【0039】

#### 【表2】

項目	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
ポリアミド種類	ナイロン6	ナイロン6	ナイロン6	ナイロン6	ナイロン6	ナイロン6	ナイロン6	ナイロン12
鉱物種類	なし	タルク	タルク	タルク	タルク	タルク	カオリン	なし
配合量(質量%)		3.6	1.0	7.0	3.6	3.6	3.6	
アミノ末端基量(モル/t)	2	2	1	1	1	2	1	1
相対粘度	4.89	4.88	4.87	4.88	7.5	15.6	4.90	4.81
引張強度(MPa)	65	60	58	64	66	68	67	42
破断伸び(%)	160	3.4	4.5	2.5	3.5	3.7	2.9	230
アイゾット衝撃強度(J/m)	51	56	53	59	60	62	57	46
熱変形温度 1.82MPa (°C)	55	63	60	72	67	69	65	63
曲げ弾性率(GPa)	3.2	3.5	3.3	3.6	3.7	3.8	3.5	3.0
耐摩耗性	摩耗量(mg/h)	2.5	2.3	2.5	2.2	2.0	1.9	2.4
	摩耗係数(-)	0.35	0.34	0.34	0.33	0.30	0.28	0.34
								0.31

#### 【0040】

【発明の効果】本発明によれば、機械的強度、耐熱性がポリアミド単独と比べて顕著に改良されると共に、靱性★

★の低下が少なく、優れた衝撃強度と耐摩耗性を有するポリアミド樹脂組成物を得ることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ターム(参考)
B 2 9 K	105:16	B 2 9 K	105:16
	505:00		505:00

F ターム(参考) 4F206 AA29 AB16 AC05 JA01 JF01  
JF02 JL02 JM04 JN11  
4J001 DB01 DB04 DD13 EA02 EA06  
EA07 EE02E EE08E EE18E  
EE20E FA03 GA02 GB01  
GB02 GB05 GD04 HA03 JA02  
JA04 JA07 JA08 JB02 JB18  
JB21 JB24  
4J002 CL011 DJ006 DJ056 FA016  
FD010 GN00 GQ00